

51

Int. Cl.:

C 23 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 48 d1, 11/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 521 764

Aktenzeichen: P 15 21 764.8 (G 48176)

Anmeldetag: 14. Oktober 1966

Offenlegungstag: 18. September 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 23. Oktober 1965

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 504056

54

Bezeichnung: Korrosionsinhibitoren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: General Aniline & Film Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Ratzel, Dipl.-Chem.-Dr. rer. nat. Gerhard, Patentanwalt,
6800 Mannheim

72

Als Erfinder benannt: Chiddix, Max Eugene; Wynn, Robert Walter; Easton, Pa.;
Leonard, Edward Oliver, Bound Brook, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 8. 6. 1968

DT 1 521 764

GENERAL ANILINE & FILM
CORPORATION

140 West 51st Street

New York, New York/U.S.A.

Korrosionsinhibitoren

Die Erfindung betrifft die Verwendung organischer Ester acetylenischer Alkohole, die als Schutzmittel gegen Korrosion wertvoll sind. Diese Verbindungen finden unmittelbare und praktische Verwendung, die korrosive Wirkung wässriger Säurelösungen zu verhindern.

Wässrige Lösungen starker anorganischer und organischer nicht oxydierender Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Fluorwasserstoff-, Zitronen-, Oxal- oder Sulfamid (sulfamic)-Säuren, werden bei zahlreichen industriellen Verfahren verwendet, bei denen sie mit korrodierbaren Metallen, insbesondere Eisen und verwandten Metallen, wie Eisen, Nickel, Stahl oder Eisenlegierungen in Kontakt kommen. In einigen Situationen, wie beispielsweise bei der Erdölbohrung, findet der Kontakt bei erhöhten Temperaturen statt, die sich dem Siedepunkt des Wassers bei dem sich entwickelnden Druck nähern.

909838/1365

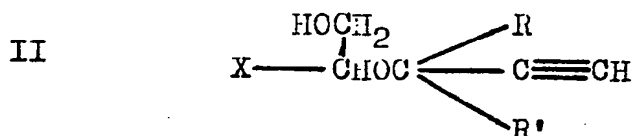
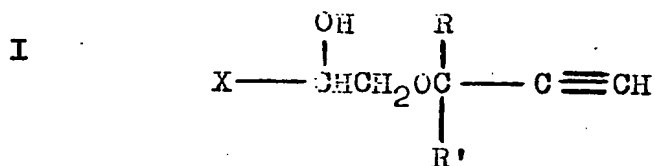
BAD ORIGINAL

-2-

In fast allen der vorstehend genannten Verfahren ist es gewöhnlich notwendig, einen Korrosionsinhibitor in die Säurelösung einzuarbeiten, um den Angriff der Säure auf das unedle Metall zu verhindern oder zu vermindern. Damit ein Korrosionsinhibitor für das Einarbeiten in wässrige Säurelösungen geeignet ist, sollte er die Korrosion hemmen, wie durch einen geringeren Gewichtsverlust oder visuell wahrnehmbarer geringerer Korrosion des unedlen Metalls oder durch spätere Entwicklung von Wasserstoff bewiesen wird.

Die Kompositionen der Erfindung enthalten Verbindungen, die als die Esterderivate des Propargylalkohols und verwandter acetylenischer Alkohole angesehen werden können. Obgleich Propargylalkohol verwendet worden ist, den Angriff der Chlorwasserstoffsäure, die beim Erschließen von Oelgruben Verwendung findet, zu hemmen, ist er weniger wirksam bei tieferen Bohrungen aufgrund der anzutreffenden höheren Temperaturen (ungefähr 93°C und höher).

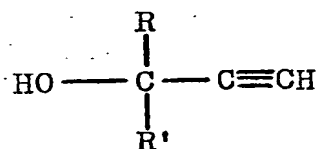
Die Verbindungen in den Kompositionen der vorliegenden Erfindung, die verwendet werden, die Korrosion durch wässrige Säurelösungen zu hemmen, entsprechen der Formel I oder II, wie sie nachfolgend angegeben werden:



In diesen Formeln sind R und R' Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X ist Wasserstoff, R, ROH, OR, ein Phenyl-Rest, Phenylsubstituiertes R, R-substituiertes Phenyl, OR-substituiertes Phenyl oder OR-substituiertes R, mit der Maßnahme, daß ein Rest X, R oder R' anders als Wasserstoff ist.

Die Verbindungen, die in den Zubereitungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können durch Umsetzen von Propargylalkohol oder einem geeigneten Derivat des Propargylalkohols mit einer geeigneten epoxy- oder ähnlicher Verbindung hergestellt werden, die ein reaktives Sauerstoffatom in einem heterocyclischen Ring besitzen. Wird die Reaktion durch Basen katalysiert, so entstehen Verbindungen der Formel des Typs I, während durch Säurekatalysen Verbindungen des Typs II entstehen.

Verwendbare acetylenische Ausgangsstoffe sind Propargylalkohol, 3,5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol oder 3-Methyl-1-butyln-3-ol, die der folgenden Formel entsprechen:



Epoxy-Ausgangsstoffe schließen Propylenoxid, Butylenoxid, Butylen-1,2-epoxid, Styroloxid und in einigen Fällen Äthylenoxid ein. Von diesen Ausgangsstoffen wird Styroloxid bevorzugt verwendet, wodurch der wirksamste Korrosionsinhibitor erhalten wird. Als Katalysatoren, die bei der Umsetzung zur Herstellung der in den Kompositionen verwendbaren Verbindungen verwendet werden können, werden

Friedel-Crafts-Katalysatoren, insbesondere BF_3 zur Herstellung der Verbindungen des Typs II verwendet, während die basische Katalyse am besten durchgeführt werden kann unter Verwendung fester Körper des basischen ionenaustauschenden Typs, unter welchen quaternäre Ammoniumenthaltende Harze in Hydroxylform bevorzugt verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel I

In einen Kolben werden 72,8 g (1,3 Mol) Propargylalkohol und 0,5 Mol Bortrifluoridätherat gegeben. Aus einem Tropftrichter werden dazu 120,0 g (1,0 Mol) Styrol-oxid in einer solchen Geschwindigkeit gegeben, daß die Reaktionstemperatur ohne zusätzliches Erhitzen oder Kühlen zwischen 65 - 70 °C gehalten wird. Die benötigte Zeit betrug zwei Stunden. Die Temperatur wurde dann für eine weitere Stunde auf 75 °C gehalten.

Der Katalysator wurde durch 2,5 Mol 2n Natriumäthylat in Methanol neutralisiert und das Produkt wurde durch Destillation ausgearbeitet. Nach einem Vorlauf wurden als Hauptfraktion 50 g eines Produktes erhalten, das bei 107-108 °C/0,2 mm Hg siedet. Die Brechungszahl betrug bei 25 °C 1.5310.

Analyse:	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$	<u>gefunden</u>	<u>berechnet</u>
	% OH	8.10	9.6
	acetylenischer		
	Wasserstoff, m/g	0.00564	0.00568

- Blatt 5 -

Die erhaltene Verbindung war Beta-(2-Propynyloxy)-Phenethyl-Alkohol.

Beispiel II

In einen Kolben wurden 168.0 g (3 Mol) Propargylalkohol und 0,5 Mol Bortrifluoridätherat gegeben. Dazu werden innerhalb von 6 Stunden durch einen Tropftrichter bei 35°C 58,0 g (1 Mol) Propylenoxid gegeben. Der Katalysator wurde durch 1,5 ccm 5,7 n Natriummethylat in Methanol neutralisiert. Die flüchtigen Substanzen wurden unter Ansaugvacuum bis zu einer Topftemperatur von 65°C abgezogen. Der Rückstand wurde filtriert.. Ausbeute = 91,5 g (79% der Theorie) 2-(2-Propynyloxy)-n-Propanol.

Analyse:	$C_6H_{10}O_2$	<u>gefunden</u>	<u>berechnet</u>
	% OH	12.98	14.9
	acetylenischer Wasserstoff, m/g	0.00781	0.00877

Beispiel III

In gleicher Weise wie oben wurde Etylenoxid mit Propargylalkohol zu 2-(2-Propynyloxy)-Butanol in 91%iger Ausbeute umgesetzt.

Analyse:	$C_7H_{12}O_2$	<u>gefunden</u>	<u>berechnet</u>
	% OH	13.44	13.2
	acetylenischer Wasserstoff, m/g	0.00731	0.00781

909838/1365

BAD ORIGINAL

Beispiel IV

Zu 112.0 g (2 Mol) Propargylalkohol wurden 59.0 g des im Handel unter der Bezeichnung Amberlite IRA-400 (OH Form) (=eingetragenes Warenzeichen) erhältlichlichen Stoffes gegeben. Die Temperatur stieg von 24 auf 32°C, 288.0 g (2,4 Mol) Styroloxid wurden ohne exotherme Reaktion hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden lang auf 70°C erhitzt, und dann 8 Stunden lang auf 80°C. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur, wurde der Katalysator durch Filtrieren entfernt. Aus dem Filtrat wurden die flüchtigen Substanzen mittels Strahlpumpen-Vacuum entfernt und der Rückstand wurde destilliert. Es wurden 60,8 g Alpha-(2-Propynylmethyl)-Benzylalkohol vom Siedepunkt 129 °C/1,0 mm Hg erhalten; $N_D^{25} = 1.5340$.

Analyse:	$C_{11}H_{12}O_2$	<u>gefunden</u>	<u>berechnet</u>
	% OH	11.87	9.6
	acetylenischer Wasserstoff, m/g	0.00484	0.00568

Beispiel V

In einen Autoklaven wurden 336,0 g (6,0 Mol) Propargylalkohol und 131,0 g des im Handel unter der Bezeichnung Amberlite IRA-400 (= eingetragenes Warenzeichen) erhaltenen Stoffes, der in trockener OH-Form vorliegt, und der vorher in Propargylalkohol aufgeweicht und dann wieder getrocknet

wurde, gegeben. Der Autoklav wurde dann bei 7 kg/cm^2 dreimal mit Stickstoff gereinigt. 264,0 g (6,0 Mol) flüssiges Butylen-1,2-epoxid wurde dann langsam bei 25°C und $0,7 \text{ kg/cm}^2$ zugegeben. Die Mischung wurde dann bei 25 bis 27°C und $0,7$ bis $3,1 \text{ kg/cm}^2$ gehalten. Das Harz wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur mittels Stickstoff entgast. Die flüchtigen Substanzen wurden unter Strahlvacuum bis zu Topftemperaturen von 96°C entfernt. Als Rückstand wurden 200 g einer leicht bernsteinfarbenen Flüssigkeit erhalten. Diese wurde filtriert, um eine Trübung aus dem 2-Hydroxybutyl-Propargyläther zu entfernen.

Beispiel VI

In einen Kolben wurden 90,0 g Glycidylpropargyläther und 300,0 ccm destilliertes Wasser gegeben. Die Mischung wurde drei Stunden lang auf einem Dampfbad erhitzt. Die abgekühlte, leicht getrübbte Lösung wurde filtriert. Das Wasser wurde entdampft durch Entspannung (flash evaporated) und der Rückstand bei 3 mm/Hg und Zimmertemperatur getrocknet. Das Gewicht des Monopropargylglyceroläther-Produktes betrug 81 g.

Analyse:	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	<u>gefunden</u>	<u>berechnet</u>
% OH		26.73	26.2
Epoxyd, m/g		0.000304	0

BAD ORIGINAL

Beispiel VII

0,3 Mol Styroloxyd wurden mit 0,9 Mol 3,5-Dimethyl-1-Hexyn-3-ol wie im Beispiel 1 behandelt. Es wurden 34,9 g eines Reaktionsprodukts erhalten, das nach dem Hydroxylgehalt 91%ig war.

Beispiel VIII


0,81 Mol 3-Methyl-1-Pentyn-3-ol wurden mit 0,6 Mol Styroloxyd wie im Beispiel 1 behandelt. Es wurden 70,9 g Reaktionsprodukt mit einem Reinheitsgrad von 94% erhalten.

Beispiel IX

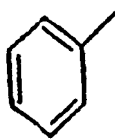
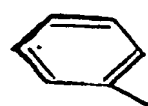

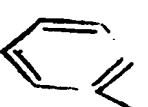
0,81 Mol 3-Methyl-1-Butyn-3-ol wurden mit 0,6 Mol Styroloxyd wie im Beispiel 1 behandelt. Es wurden 38,1 g Reaktionsprodukt mit einem Reinheitsgrad von 87% erhalten.

Die vorausgehenden Verbindungen entsprechen den Formeln I oder II gemäß der folgenden Tabelle I.

Tabelle I

Beispiel -----	Name -----	Formel Typ-----	X -----	R --	R' --
I	-(2-Propynyloxy)- Phenethylalkohol	II		H	H

Fortsetzung Tabelle I

Beispiel	Name	Formel Typ.	X	R	R'
-----	----	-----	-----	--	--
II	2(2-Propynyloxy)- n-Propanol	II	CH ₃	H	H
III	2(2-Propynyloxy)- Butanol	II	C ₂ H ₅	H	H
IV	-(2-Propynyl- methyl)-Benzyl- alkohol	I		H	H
V	2-Hydroxybutyl- propargyläther	I	C ₂ H ₅	H	H
VI	Monopropargyl- glyceroläther	I	CH ₂ OH	H	H
VII		II		CH ₃	iso- C ₄ H ₉
VIII		II		CH ₃	C ₃ H ₇
IX		II		CH ₃	C ₂ H ₅

Um die korrosionshemmenden Kompositionen der vorliegenden Erfindung herzustellen, werden die obigen Verbindungen in einer korrosiven nichtoxydierenden Säure gelöst, im allgemeinen in 1 - 50%iger Säure, insbesondere in ungefähr 5 oder 10 bis 25%iger Säure, bezogen auf das Gewicht der

Säure in der wässrigen Lösung. Die Verbindungen werden in solchen Mengen zugegeben, die ausreichend sind, die Korrosion zu verhindern, vorzugsweise in einer Menge von 0,5% bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Säure, und insbesondere in einer Menge angewendet, die zwischen 1% und 5% liegt. Die Kompositionen der Erfindung werden auf ihre Korrosionverhindernde Wirkungen getestet. Für diese Tests wurde ein Flußstahl-Anguß der Gütestufe API-J-55 in der Größe 31,75 mm x 31,75 mm x 4,8 mm (tatsächlich ein Abschnitt eines Rohres) verwendet, der ungefähr 40 g wog. Dieser wurde in 50 ccm einer Lösung untergetaucht, die 15% wässrige HCL und ungefähr 0,25 g der Testverbindung enthielt. Die Lösung war in einem weithalsigen (50,8 mm) 248,82 g-Gefäß von ungefähr 139,7 mm Höhe enthalten, das mit einem Uhrglas bedeckt war. Die Lösung wurde auf 93,3°C gehalten.

Die folgende Tabelle II zeigt die Ergebnisse, die unter Verwendung von Kompositionen erhalten wurden, die kein Additiv, Propargylalkohol, die durch Säure katalysierte Verbindung der Formel des Typs II des Beispiels 1 und die durch Base katalysierte Verbindung der Formel des Typs I des Beispiels IV enthielten. Die erste Spalte der Tabelle zeigt den Gewichtsverlust in Milligramm, der in 16 Stunden festgestellt wurde. Die zweite Zeile enthält die "visuellen Stunden", d.h. die Anzahl der Stunden, die notwendig war, bevor die Korrosion und das Verfärben der Testlösung mit dem Auge beobachtet werden konnte. Aus der dritten Kolonne sind die "H₂-Entwicklungs-Stunden" zu entnehmen, d.h. die Anzahl der Stunden, die verstreichen, bis die Wasserstoffentwicklung das die Lösung bedeckende Uhrglas zum Wackeln bringt.

1521764

- Blatt 11 -

Tabelle II

Additiv	Test		H ₂ Entwicklungs stunden
	Gewichtsverlust Milligramm	Visuelle Stunden	
-----	-----	-----	-----
keine	-	0	0
Propargylalkohol	56	20	7,0
beta(2-Propynyloxy)- Phenethylalkohol	36	27,5	-
alpha(2-Propynylmethyl)- Benzylalkohol	-	23	8,0

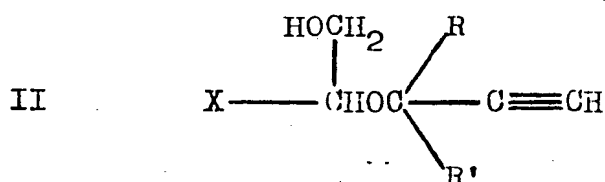
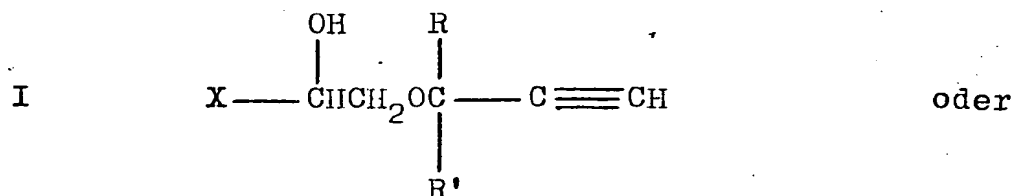
Die in den Beispielen 2, 3 und 5 bis 9 hergestellten Verbindungen wurden ebenfalls wie oben als erfindungsgemäße Kompositionen getestet und zeigten alle die Fähigkeit, Korrosion zu verhindern.

BAD ORIGINAL

909838 / 1365
/Patentansprüche

Patentansprüche

1. Korrosionsinhibitoren für korrodierende, nicht oxydierende Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Korrosionsinhibitoren Verbindungen der Formeln



verwendet, in denen R und R' Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind und X Wasserstoff, R, HCO, OR, Phenyl, Phenyl-substituiertes R, R-substituiertes Phenyl, OR-substituiertes Phenyl oder OR-substituiertes R ist, mit der Maßnahme, daß ein Rest X, R oder R' ein anderer als Wasserstoff ist.

2. Korrosionsinhibitoren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als korrodierende Säure Flußsäure, eine Phosphor enthaltende Säure, eine Schwefel enthaltende Säure oder Chlorwasserstoffsäure verwendet.
3. Korrosionsinhibitoren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als korrodierende Säure Sulfamidsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure verwendet.

909838/1365

BAD ORIGINAL

- 2 -

13

4. Korrosionsinhibitoren nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 - 10% des Korrosionsinhibitors, bezogen auf das Gewicht der Säure, anwendet.

909838/1365

BAD ORIGINAL